

WMO二酸化炭素観測マニュアル

目次

1. 概論

- 1.1 序文
- 1.2 測定原理
- 1.3 二酸化炭素測定システムの標準的な構成
- 1.4 観測用標準ガスの標準的な本数
- 1.5 観測用標準ガスの本数が少なくても済む場合

2. 測定装置

- 2.1 非分散型赤外線分析計（NDIR）の特性
 - 2.1.1 収納場所
 - 2.1.2 ガスの流量
 - 2.1.3 赤外線分析計のセルの大きさ
 - 2.1.4 圧力変動の影響の補正
 - 2.1.5 温度変動の影響の補正
 - 2.1.6 信号のノイズレベル
 - 2.1.7 測定選別性
 - 2.1.8 測定の不安定要因
- 2.2 試料ガスと標準ガスの取り扱い
 - 2.2.1 ガス導入部
 - 2.2.1.1 圧力調整器
 - 2.2.1.2 ポンプ
 - 2.2.1.3 試料ガス引き込み配管
 - 2.2.1.4 微粒子除去フィルター
 - 2.2.2 ガスの切り替え
 - 2.2.3 ガスの除湿
 - 2.2.3.1 冷却法
 - 2.2.3.2 乾燥剤
 - 2.2.3.3 イオン交換膜（ナフィオン膜）
 - 2.2.3.4 水蒸気圧定圧法
 - 2.2.4 ガス流量の調整
 - 2.2.4.1 ロータメーター
 - 2.2.4.2 マスフローコントローラー
- 2.3 標準ガス
 - 2.3.1 WMO中央二酸化炭素検定所
 - 2.3.2 WMO一次標準ガス
 - 2.3.3 国内標準ガス
 - 2.3.4 観測計画標準ガス
 - 2.3.4.1 検定所標準ガス
 - 2.3.4.2 移転用標準ガス
 - 2.3.4.3 観測用標準ガス
 - 2.3.5 標準ガスの濃度経時変化（ドリフト）
 - 2.3.6 標準ガスデータベース
 - 2.3.7 較正スケール
- 2.4 キャリアガス効果
- 2.5 システムの動作状況の監視
 - 2.5.1 チャートレコーダー
 - 2.5.2 データロガー

3. 較正

- 3.1 概論

- 3.1.1 観測所標準ガス
- 3.1.2 観測所標準ガスの使用期間
- 3.1.3 観測所標準ガスの較正
- 3.1.4 分析計の較正
- 3.2 較正前の作業手順
 - 3.2.1 ガス取り入れ配管への圧力調整器の取り付け
 - 3.2.2 圧力調整器のねじ山の調整
 - 3.2.3 ガスボンベの圧力調整器の取り付け
 - 3.2.4 圧力調整器のガス漏れ検査
 - 3.2.5 ガス流量の調整
 - 3.2.6 ガスボンベの圧力の調整
 - 3.2.6.1 第一段階
 - 3.2.6.2 第二段階
 - 3.2.7 ガスボンベ較正記録紙
 - 3.2.8 データバックアップ装置
 - 3.2.9 データロガーの点検
- 3.3 較正の作業手順
 - 3.3.1 ガスの切り換え手順
 - 3.3.2 較正手順
 - 3.3.2.1 濃度が既知でないガスの較正
 - 3.3.2.2 ドリフトの補正
- 3.4 較正後の作業手順
 - 3.4.1 ガスボンベのバルブの閉鎖
 - 3.4.2 較正データの記録
- 3.5 観測所間の相互比較
- 3.6 測定装置の点検
 - 3.6.1 日常の点検
 - 3.6.2 測定値の線形性の確認
- 3.7 測定に関する記録の作成

4. データ処理

- 4.1 暫定測定値の算出
- 4.2 二酸化炭素濃度の算定
- 4.3 平均値の算出
- 4.4 観測値へのフラグ付加
- 4.5 品質管理・品質保証
 - 4.5.1 日常の点検
 - 4.5.2 観測計画間相互比較
 - 4.5.3 データの選別
 - 4.5.3.1 前方選定段階多回帰法 (F S H R)
 - 4.5.3.2 年間中位値を使う方法
 - 4.5.4 データの信頼性に関する定期検査
 - 4.5.4.1 段階的な信頼性解析の例

5. 観測データの報告

- 5.1 WMO温室効果ガス世界資料センター (W D C G G)
- 5.2 二酸化炭素情報解析センター (C D I A C)
- 5.3 各観測計画での観測データの保管

- 付録1 ドリフト修正プログラムの概要
- 付録2 非分散型赤外線分析計 (N D I R) の主な製造者
- 付録3 主な二酸化炭素連続観測所
- 付録4 品質管理・品質保証に関するフラグ

WMO 二酸化炭素観測マニュアル (仮訳)

1. 概論

世界気象機関 (WMO) の全球大気監視 (GAW) 計画における二酸化炭素観測に関し、新たな観測所が設立されたり、測定分析装置や観測データ処理システムの技術が発展していることに伴い、大気中二酸化炭素の観測に関する共通の基本手順を定める必要が生じてきた。

本マニュアルは、大気中二酸化炭素の観測を行うための測定装置並びに測定、校正及びデータ処理の手順について記述しており、新たに開始される観測計画において観測手順を定める際の手引き、あるいはその他すべての観測計画における参考資料として作成した。

本マニュアルの内容は、観測の技術や基準が発展する中のある一時点でのものに過ぎず、今後観測手順について適宜改訂していく必要がある。

1.1 序文

地球からの赤外放射は、水蒸気、二酸化炭素及びオゾンなどに吸収され、そこから上方 (宇宙方向) 及び下方 (地表方向) に再び放出される。地表に戻ってくる放射の量は、主として水蒸気及び二酸化炭素の量、並びに大気中の雲の量によって決定される。このような量が増加することによって大気の放射収支に影響が表れ、気候の変化をもたらすことになりうる。地球において二酸化炭素は、大気、海洋及び生物 (生命のあるなしにかかわらず) の間で交換が行われている。この交換は休むことがないが、人類は燃料 (化石及び植物) に貯蔵された二酸化炭素を絶えず放出させている。

今後何年かにわたっての大気中の二酸化炭素濃度の変化を予測し、あるいはその予測を精緻化するためには、二酸化炭素の局地的な放出源や吸収源からの影響を受けないように、二酸化炭素の観測を連続的に正確かつ信頼できる方法で行う必要がある。

1.2 測定の原理

可視光または赤外線は、気体または液体を通過する際にその媒体中の分子に吸収される。吸収される放射の量は、放射の波長及び気体または液体の中の分子の種類によって異なる。図 1 に、主な温室効果ガスによって放射が吸収される量を示している。ここに掲げた温室効果ガスは、オゾンを除き、主に赤外部の波長で吸収される。この特徴が、二酸化炭素測定のための分析計を開発する際に利用されてきた。分析計は基本的に、赤外光源、測定対象のガスが通過し放射が一部吸収される場所である試料セル、及び検知器とで構成される。赤外分析計には、異なる波長に対して吸収特性が大きく異なる分散型 (DIR) と、幅広い吸収波長帯を有する非分散型 (NDIR) の二つの種類が存在する。分散型の分析計は、測定対象のガスの分子に対応する波長を選んで測定するが、構造が複雑なため非分散型のものより高価である。非分散型の分析計は、広い波長領域のビームを使うため光源から受けるエネルギーが大きいことから分析装置の構造が簡単で安価で製造できる。非分散型分析計は、大気中二酸化炭素を長期間測定するにあたって必要な精度と安定性を持ち合わせていることが実証されてきた。

非分散型分析計の構造を図 2 に簡略化して示した。分析計の製造者によって、赤外光源が一つでそこからビームが分かれて試料セルと比較セルを通過するものと、それぞれのセルごとに同様の赤外光源が二つあるものがある。ビームは、測定対象の大気構成ガスを満たした試料セルと、比較セルの二つのステンレス鋼製セルを通過する。比較セルは、測定対象ガスの濃度がゼロまたはあらかじめ定められているガスが常に満たされているか、あるいは既知の濃度のガスがセル内を試料ガスと同様に流れているかである。赤外線は、それぞれのセル中の二酸化炭素によって減衰し、試料ガスと比較ガスの濃度差に応じた信号が検知器から出力される。

検知器として、光起電性のもの、光導電性のもの (この場合は感度を上げるため波長フィルターが必要である)、及び二酸化炭素そのものなど様々な種類が考えられる。Siemens 社の Ultramat 分析計は少々異なる原理を使っており、試料セルと比較セルでの吸収エネルギーの違いにより検知セルの温度と圧力に違いが生じることを利用している。二つのセルの間に設置された微流センサーがこの違いを検出し、試料セルと比較セルのガス濃度の違いに応じた信号が出力される。赤外光源と両セルとの間に置かれた遮光板が試料セルと比較セルに向かう赤外線を交互に遮り、赤外線の強さが遮光と同じ周期で変化した時のみ増幅器から信号が出力される。赤外線ビームの強さが一定の時は、検知器に入る放射量は一定であり出力はゼロとなる。ビームに変化が検知された時に二本の

赤外線ビームの強度差に比例した電気信号が出力される。遮光周期での変動は分析器からの出力信号において主要な「ノイズ」となりうる。

1.3 二酸化炭素測定装置の標準的な構成

非分散型赤外線分析計では相対的な測定を行う、すなわち比較セルに対する試料セルの赤外放射の比を測定するので、分析計は既知濃度のガスを使って校正しておかなくてはならない。測定装置は通常、図3に示すように二酸化炭素非分散型赤外線分析計に以下の構成物が取り付けられている。

- a. ゼロガス、指標ガス、観測用標準ガス4種類、校正用標準ガス5種類
- b. 試料空気を分析計に取り入れるためのポンプ
- c. 試料空気から不必要な水蒸気を取り除くためのガラス製除去部を備えた低温槽
- d. 流量制御装置

測定装置にはこのほか、一次測定データを取得し記録するとともに、流量、温度、圧力等測定に必要な制御を行う機器も含んでいる。測定装置は、基本的に超小型演算処理装置によって運用されている。

1.4 標準ガスの標準的な本数

非分散型赤外線分析計の校正曲線は通例指数関数であり、長期にわたる観測で測定範囲全体にわたって一定の精度を確保できるように分析計を校正するためには単純に2点で校正を行うことでは不十分である。しかし、測定範囲の一部分、すなわち分析計の種類によるが15～20ppmvの範囲であれば、2点での校正で通常は十分である。標準的なガス測定手順では、1時間に1回2種類の観測用標準ガスを流して2点で分析計を校正する（図4）。この2種類の標準ガスは、濃度が測定しようとする濃度値を挟むように選定する（すなわち、外気の濃度が両標準ガス濃度の間になる）。5～7時間ごとに2種類の標準ガスに続いて指標ガスを試料セルに流す。分析計の校正係数は次の式で求める。

$$C_f = \frac{(W2_{(conc)} - W1_{(conc)})}{(V2_{(W2)} - V1_{(W1)})}$$

C_f : 校正係数 (ppmv/V)

$W1_{(conc)}$ と $W2_{(conc)}$: 2種類の標準ガスの濃度 (ppmv)

$V1_{(W1)}$ と $V2_{(W2)}$: 分析計の出力電圧 (V)

この校正係数は、1時間後に2種類の標準ガスを用いた次の校正が行われるまで、すべての測定値を求める際に適用する。この係数はまた、1時間後の次の校正の直前に、校正に使用した2種類の観測用標準ガスの濃度を求める際に使用する。ここで求められた標準ガスの濃度は、必要に応じて毎時比較し、測定装置の動作状況や温度・気圧の変化等外部要因による影響を評価するのに使用する。さらに、計算で求められた濃度をガスボンベの本来の濃度値と比較し、測定装置の動作状況を確認する。

指標ガスは、以下の2つの重要な目的で使用する。

- i. 標準ガスのうち1本を取り替えたときに発生する系統的な変化を確認する。
- ii. 測定装置の「最良の」動作状況を推定する。

観測用標準ガスのうち1本を取り替えたとき、ガスボンベの本来の濃度が不確定であることに由来する誤差が発生する。この不確定さは、ほとんどの測定装置では通例0.05ppmvを中心として0.01～0.1ppmvの範囲である。指標ガスは2種類の標準ガスの直後に装置内に流されることから、指標ガスの濃度測定値は外部的な要因からの影響を受けにくいことになる。指標ガスの測定値を指標ガスの本来の濃度と比較することにより、試料ガスの全般的な精度を推定することができる。このことにより、試料ガスに対する系統誤差を抑えることができる。

校正用標準ガスは、標準的には図3に示すように5本使用し、分析計の校正は第3章に記述する手順で行う。この校正用標準ガスを使って、測定装置に用いられている観測用標準ガス2本、指標ガス、そして観測用標準ガスを使い切った時に使う別の観測用標準ガス2本を定期的に校正する。観測所で使っている標準ガスのほかに観測計画での標準ガスが存在しない場合（すなわち他の施設で校正を行ってもらっていない場合）には、標準ガスの本数は7～9本にまで増やすことが望ましい。観測用標準ガスは、濃度の安定性を確認するのに必要な情報を得るため、使い終わるまでに少

なくとも5～7回は較正するような頻度で較正する必要がある。したがって、較正の間隔は毎時較正に使用するガスの消費量によって異なる。この間隔は、流量が毎分500mlの場合には1週間、毎分100mlの場合には1ヶ月が目安となる。

1.5 標準ガスの本数が少なくてすむ場合

他の施設で較正を十分に行ってもらえる観測所では、観測用標準ガスを較正するための観測所標準ガスは必ずしも必要ない。その場合、観測用標準ガスと指標ガスは較正を行う施設においてすべて念入りに較正する必要がある。また、観測所標準ガスを使って行う較正を行わずに、試料ガスに対してと同じ2点の較正方法で、使用中の観測用標準ガス2本と、それを使い切った場合に使う別の標準ガス2本とを1週間から1ヶ月に1度程度比較すればよい。

2. 測定装置

非分散型赤外線分析計（NDIR）を備えた二酸化炭素測定装置の構成には多くの種類があるが、基本構成はどれも同じである。試料取り入れ配管及びこれに接続しているポンプ、水蒸気を取り除く除湿装置、試料ガスと比較ガスの流量調節装置、測定装置の較正のためのガス切替え装置、そして分析計である。分析計の較正精度及び測定感度は、分析計の試料セルと比較セルの圧力及び温度から強く影響を受ける。正確な測定装置を開発するにあたっての最大の課題は、セルの温度と圧力に影響を及ぼす要因をすべて制御する、あるいは制御が不可能な場合には、温度と圧力の時間変化を最小限に抑えることにより較正が行われるたびの分析計への影響がなるべく変化しないようにして測定全体の精度が受容限度に収まるようにすることである。

測定装置の動作性能に影響を与える要因には、外部的なもの（測定装置からは制御できないもの）と内部的なもの（測定装置内で発生し、制御が可能なもの）とに分けられる。分析計の動作性能に影響を与える主な外部要因として通例、測定装置周辺の気温及び気圧、特にその短期的な変動、並びに供給電力の安定性が考えられる。内部要因として多数考えられるが、その中に、試料ガス及び標準ガスに含まれる水蒸気の量、ガス流量の変動、装置内に濃度の違うガスを流す際に前のガスと十分に入れ替わっていないこと、標準ガス配管とガス配送装置内の非使用密閉空間との間のガスの混合、ガス流路で使用されている材質への特定物質の吸収がある。これらの要因は、時間と金銭をかけさえすれば、すべて制御可能である。

非分散型赤外線分析計は、大気中二酸化炭素の連続測定に広く用いられており、世界気象機関においても実用的に最も精度の高いものとして推奨している。別添2に一般に販売されている分析計と製造業者の連絡先を掲載する。また、二酸化炭素観測所およびそこで使用されている分析計について、別添3にいくつか掲載する。

2.1 非分散型赤外線分析計の特性

2.1.1 収納場所

各製造業者では、分析計を陳列台にも架台にも収納できるよう分析計を何種類か製造している。分析器は、どのように収納するにしても、振動による影響を少なくするように耐衝撃機構を備える必要がある。分析計によっては携帯性を持たせ、収納部位の材質が堅固でなかったり測定装置が小さい場合にも対応できるようになっている。頑丈な野外用収納箱は、熱的安定性がよいという点から収納場所として最も望ましい。

温度変動については、サーモスタットを使用して温度を一定に保った場所に入れて分析部全体を断熱することで更に少なくすることができる。サーモスタットによって室温の影響に関係なく測定を行うことができる。サーモスタットは、分析計と一体化していてもよいし、後で追加して取り付けてあってもよい。サーモスタットによって分析部の温度を室温より十分に高く保つ必要があるが、分析計の電気的な性能に影響を与えるほど高くしてはならない。

内部の接続配管はすべて、小口径のステンレス鋼製で元の長さより長いものに付け替えることが望ましい。試料ガスと比較ガスの配管は、試料セルと比較セルの中の流量の違いに比例した長さにする必要がある。このことにより、ガスが試料セルに入る前に熱平衡に達するようになり、その際に内部容積が必要以上に増加することはない。

分析計によっては、遮光板が分析器収納部と通気する構造になっている場合がある。このような場合には、分析計収納部全体に窒素または比較ガスを満たして安定性を得るようにしてはならない。このような構造の測定装置は、遮蔽板が完全に覆われているものに比べて精度が低い。

2.1.2 ガスの流量

流量を設定するにあたっては、ガスの消費量をなるべく少なくするというのが一つの基本原則である。試料ガスの流量が大きいということは、標準ガスの使用量が多いということである。測定装置におけるガス置換容積、すなわち分析計が完全に新しい濃度に対応するために必要なガスの量は、測定装置のガス切り替え点から分析計のガス放出口までの内部容積及び分析計の電気的な反応時間によって決まる。通常、ガス置換容積を決定する上での最大の要因は分析計のセルの容量である。Hartmann & Braun 社や Siemens 社の分析計のように観測に広く使用されている分析計は、ほとんどセル容量が 100~200cm³であるが cm³中には UNOR 6N の 8cm³や LiCor の 11cm³のようにセル容量が非常に小さな分析計もある。各製造業社は、通常の動作環境において測定器の性能を最大限引き出せるように、ガスの流量の範囲を定めている。流量がかなり低い場合に十分な性能が得られることが多い。各測定装置ごとに最良の動作範囲を、動作試験により把握しておかなくてはならない。

試料セルと比較セルはともに、流量制御装置を用いてできる限り一定のガス流量を保つようにする。流量が変化したり変動したりすると、セル内の圧力変化が生じ、出力信号のノイズが増加することになる。分析計によっては圧力変化を受けにくいものもある。比較セルではガスが切り換えられないことから、試料セルに比べて少ない流量、通例試料セルの 5~10% の流量でよい。

流量が少ない場合、水蒸気が室内空気から逆拡散してきてしまう可能性がある。これは、室内空気と測定装置内で使う乾燥した試料ガス及び標準ガスとの間の水蒸気圧に極端な差があるためである。各分析セルの出口に取り付ける配管を長くすることでこの逆拡散の影響を防ぐことができるが、最適の方法は試料ガスと比較ガスの両出口に乾燥剤（化学乾燥剤）を用いることである。

2.1.3 赤外分析計のセルの大きさ

分析計のセルの長さは、分析計の感度を決定する要因の一つである。セル内のガス流路が長くなると赤外放射の吸収が多くなり、赤外光源及び検知器の電気的性質がどのような組み合わせであっても測定装置の感度がよくなる。しかしその一方で、セルが長くなるとセルの内壁での多重反射が増加し、信号のノイズレベルが増大することがある。

2.1.4 圧力変動の影響の補正

試料セルと比較セルにおける圧力の変化の主な要因として、流量の変化、外気圧の変化、及び空調設備による室内気圧の変化の3つが挙げられる。流量の変化については既に記述した。測定装置は大部分、分析計のセルの出口は室内空気に通じており、室内気圧の変動は直接分析計の出力に影響してくる。外気圧の変化は緩慢であり、分析計の1時間ごとの較正において補正を行うことで対応できる。空調設備による室内気圧の変動は、通常周期性を持っており、継続時間がごく短い。これは、対処が困難であり、室内気圧を制御することができない場合には、分析計から出たガスを建物外に逃がさなくてはならないことがある。製造業社によっては、外気圧が測定に及ぼす影響を補正する回路を開発してあるところもある。これは、測定装置の較正が1日に1回か1週間に1回しか行われなような業務用の測定装置では有効な手段である。しかし、このような業務用の自動気圧補正回路は、地球環境観測に使う測定装置には使わないほうがよい。

2.1.5 温度変動の影響の補正

圧力と同様に、測定室内の気温変動も分析計の出力に影響を及ぼすことがある。分析計は大部分内部に温度制御装置を備えてあるが、これでは室内気温の変動が大きい場合にセル内温度の制御を十分に行うことができない。十分に設備の整った理想的な測定室では空調設備により温度変化を小さくすることができるが、実際の人里離れた測定点では通常このようなことはできない。したがって、分析計を断熱材で覆ったり室内気温の変化が伝わるのに時間がかかるような隔離された区画に設置したりなどの方法でできるだけ分析計を測定室から隔離することが必要である。

2.1.6 信号のノイズレベル

出力信号のノイズの大きさは、平方平均根か最大振幅で求める。非分散型分析計に付属する性能説明では一般に、信号ノイズは信号全体でのノイズの割合あるいはある特定の二酸化炭素濃度における最大振幅として記述されている。例えば、信号全体の 0.5 パーセント以上、あるいは二酸化炭素 350ppmv において最大振幅 0.2ppmv 以上というような記述である。ノ

イズの影響は、分析計の時定数を大きくすることによって直接、またはデータ取得装置での処理方法によって間接的に、信号を長時間平均することで多くの場合減らすことができる。

2.1.7 測定選別性

様々な波長の光が試料ガスを通過して検知器に入る。非分散型分析計の選別性は、ある特定のガス（二酸化炭素）とそのガスと同じ波長帯の赤外線吸収する別の干渉ガス（混入ガス）と間の分析計の出力の比で定義される。干渉ガスが試料セルと比較セルとの両方に存在し、濃度が大きく変化しない場合には、分析計の出力は主に測定対象ガスの変化によることになる。水蒸気への反応を抑えるために赤外線ビームの途中にフィルターを使うことが有効な場合がある。二酸化炭素の主な吸収帯は、図 1 に示したように 2.7、4.3、15 μm にある。これまで試験を行ったところ、ほとんどの分析計では、特定波長に対する光学フィルターを使うだけでは地球環境観測に必要な精度を確保できないことが分かった。

2.1.8 測定の不安定要因

分析計の出力電圧は次のような要因などから影響を受けることがある。

- a. 主供給電源の電圧及び周波数
- b. ガスの温度、圧力及び流量
- c. 試料ガス中水蒸気の除去不十分
- d. 標準ガスボンベ中の水分
- e. 圧力調整器を通じての標準ガスへの異物混入
- f. 振動
- g. セル内への異物混入
- h. 配管からのガス漏れ
- i. 周辺機器からの電氣的ノイズ

上記要因は分析計の測定値に系統的な誤差を生じさせる場合があり、誤差を小さくするためにあらゆる努力をする必要がある。分析計が振動に反応しないようにするため、分析計を通風装置から遠い場所や、コンクリート等丈夫な床の上に設置する。配管からのガス漏れは、一般にガスの切り換えに対する反応時間を監視することで発見できる。気温や気圧に由来する分析計の誤差は、校正を一日の異なる時刻に行うことで抑えられる。

分析計の出力には、ランダムなノイズが本来ある程度含まれている。ランダムなノイズによる誤差は 0.1ppmv 以下と十分小さいが、時間的に平均することでさらに小さくすることができる。系統的な誤差は、最終的に濃度で 0.2~0.5ppmv の誤差を生じさせることになり、誤差が何週間にもわたって現れることもある (Manning, 1982)。

2.2 試料ガスと標準ガスの取り扱い

2.2.1 ガス導入部

2.2.1.1 圧力調整器

圧力調整器は、加圧されたガスボンベ中の高圧を、分析計へと続く配管にガスを流す際に適正気圧である 1 気圧にまで減圧させるために使用する。圧力調整器が主な汚染源となることがある。圧力調整器に使われている材質は、二酸化炭素を高圧で吸収し低圧で放出する性質を持っており、ガスボンベのガス濃度に明らかなドリフトを生じさせる。同様に、圧力調整器を高圧のガスボンベから低圧のガスボンベに付け替えると、圧力調整器が新しい濃度に適応するまでは流れるガスを汚染することがある。多くの種類の圧力調整器が販売されており、圧力調整器の詳細な構造や使われている材質が希少ガスの濃度にどのような影響を与えるかについて知ることは難しい。したがって、圧力調整器は常に十分にガスを入れ替えておくとともに、使用前に作業圧力で平衡状態にしておく必要がある。また、校正ガスボンベにはそれぞれ専用の圧力調整器を使用することも必要である。

2.2.1.2 ポンプ

非分散型分析計を備えた測定装置で使用するポンプは、広く使われている隔壁ポンプでも、それより高価な金属ふいご式ポンプでもよい。ポンプは内部に大量の空気を流すことから、使われている材質の違いは圧力調整器ほど大きく効いてこない。しかし、ポンプの取り付け部やガスに接触する内部構成部品はステンレス鋼製であると同時に、隔壁は最低限 Neoprene や Viton のような柔軟な媒質を含んでいることが必要

である。ポンプの必要な大きさは、取り入れ配管の長さによって決まる。隔壁の影響をなくすため、ポンプより後のガス配管には小口径（3mm）の配管を使用する必要がある。取り入れ口側にガス漏れがあるかどうかポンプを試験することは非常に重要である。ポンプを耐圧試験して、空気を高圧で流す際に室内空気を引き入れていないことを確かめる必要がある。

2.2.1.3 試料ガス引き込み配管

試料ガス引き込み配管は、二酸化炭素を吸収したり透過させたりしないと同時に、湿気を含んだ空気に触れても決して腐食しない材質でなくてはならない。高温多湿の地域では、配管は定期的に清掃または交換して生物からの汚染を防ぐ必要がある。

2.2.1.4 微粒子除去フィルター

ポンプの上流に膜または網状のフィルターを取り付けて試料に含まれる微粒子を除去しなくてはならない。可能な場合には、空気取り入れ口の配管中に膜フィルターを取り付けて配管を清浄に保つとともにポンプ付近にも第二のフィルターを取り付ける。取り入れ口にフィルターを付けることが適当でない場合にはポンプ付近にフィルターを取り付ける。さらにもう一枚フィルターを分析計の前、低温槽の後に取り付け、低温槽で発生する氷晶や化学除湿剤から出る微粒薬品が分析計に入るのを防ぐ。

2.2.2 ガスの切り替え

非分散型分析計は相対的な測定方法なので、分析計を正しく較正するためには相当本数のガスが必要である。校正用ガスの本数は、分析の精度と物理的な資源（予備のガス等）とを勘案して決定する。高度に線形的な測定装置やごく限られた範囲（最大測定範囲の10～15%）の測定しか行わない装置では、較正用ガスが2本あれば十分正確な測定ができる。適正測定範囲は装置の非線型の度合いによって決まるが、この度合いは製造者によって異なっている。測定範囲の広い測定を行う場合や線形的でない測定装置で標準ガスの較正を行う場合、機器出力曲線を的確に描くためには標準ガスの本数を増やす必要がある。WMOは、較正範囲を的確に決めるためには標準ガスを少なくとも5本使用するよう強く勧告している。

二酸化炭素の連続測定装置でガスを切り換えるのに使用するバルブとして、筒形コイル式バルブと電気式回転バルブが広く普及している。2方向または3方向の直列ピストン型の筒形コイル式バルブが低価格であることから広く使われている。しかしこのバルブの欠点として、T字型の接合部や分岐部で無駄な空間が大きいこと、ピストン部の密封面を透過するガス漏れがあること、各バルブにそれぞれ独立した制御ラインが必要なことがある。ガスクロマトグラフ装置で使用されている Valvo など電気式回転バルブは、制御ラインが2本（バルブの位置を読み取るならばさらに余計に必要）あればよく、分岐部や無駄な空間に関する問題はない。しかし、配管中に入った微粒子によってバルブ取り付け部に引っかかり傷が作られやすかったり、一定時間使用すると回転部周辺からガス漏れが起きやすくなったりという問題がある。いずれの形のバルブでも定期的なメンテナンスや検査が必要である。配管が清浄であることも極めて重要である。バルブには多くの場合高圧側と低圧側の指定がある。分析装置を設計する際は、真空配管と加圧配管を正しい方向に取り付けるよう注意をしないといけない。

2.2.3 ガスの除湿

非分散型分析計での明らかな問題点として、試料ガスにおいて二酸化炭素と同じ波長の放射を吸収する物質が存在するということがある。水蒸気はそのような物質の一つである。水蒸気は、大気中に多量に含まれていることから非分散型分析計での測定において最も影響の大きい干渉物質である。

水蒸気は時間や場所によって大きく存在量が異なっていることから、分析計に入る前に試料ガスから取り除いておかななくてはならない。例えば、Siemens 社の Ultramat III 型分析計では、水蒸気が 10ppmv 混じっていると二酸化炭素の測定値が 1ppmv 増加するとのことである。他の分析計についてもほぼ同様の増加量である。通例、試料ガスが低温槽において急速に温度変化すると槽内の冷却面上で水蒸気が氷の結晶に昇華する。水蒸気の除去について様々な方法が存在するが、それぞれ長所と短所を持ち合わせている。以下に述べる方法を適宜組み合わせることによって、それぞれの方法の長所が活用できるとともに、単独で使用する場合の短所を補うことができる。

2.2.3.1 冷却法

試料ガスが、試料ガスの露点温度より低く二酸化炭素の凝固点より高い温度に保たれたメタノール槽中の水蒸気除去部を既知の一定圧力で通過する。露点温度とは、空気中の水蒸気が飽和する温度である。それより温度が低い場合、適当な接触面があると試料ガス中の水蒸気は凝結して除去される。接触面がないばあいには、水蒸気は過冷却状態になる。この方法の目的は、水蒸気をできる限り除去して赤外分析計内で赤外線が水蒸気に吸収されるのを抑えることである（通例、露点温度が -70°C になるまで水蒸気を除去する）。

図5と図6は、純粋な水（ $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）と氷（ $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ ）についての平面上での温度と飽和湿度との関係を示している。飽和水蒸気圧はスミソニアン気象表（List, 1969）の値を体積濃度に変換した値である。空気は 20°C では、 0°C の時の4倍の水蒸気を含むことができるが、 -50°C になると 0°C の時の約150分の1しか含むことができない。

凍結除去法は一般に、水蒸気を含んだ外気から採取した試料ガスとガスボンベに入っていた比較ガスともに水蒸気を除去する方法として効果的である。冷却法による欠点として、温度を -80°C まで下げることのできる冷却装置は高価なものと、エネルギー消費量が大きいことが挙げられる。

2.2.3.2 乾燥剤

この方法では、水蒸気を含んだ空気が、大きめの口径の長い円筒管内に満たされた過塩化マグネシウム等適当な化学乾燥剤を通過させる。必要な円筒管の長さは、水蒸気を含んだ空気の流量によって決まる。原則として、水蒸気は乾燥剤に吸収されて円筒管内に残るが、試料空気中のその他の成分はそのまま配管を通り抜ける。乾燥剤を使って露点温度を $-70\sim 80^{\circ}\text{C}$ まで下げることが十分できる。水蒸気を多量に吸収して劣化したり液化したりする前に定期的に乾燥剤を交換するよう注意しなくてはならない。交換の頻度は、試料空気に含まれる水蒸気の平均量や流量から計算して求められる。円筒管中の気圧が小さくなると除湿に要する時間が少なくてすむ。

化学乾燥剤は、水蒸気以外のガスを吸収することがあり、製造者は利用者に知らせることなく乾燥剤の内容物を変更することが多い。あらかじめ試験を行って、乾燥剤が二酸化炭素を吸収するかどうか調べておく必要がある。この方法の長所として、エネルギーをほとんど使わないということがある。乾燥剤を使用し終わったら、単に円筒管を交換すればよいが、化学物質の廃棄や処理はやっかいである。

化学物質を取り扱うときに注意しなくてはならない。皮膚に触れるのを防止するために清潔な布や手袋を着用すべきである。眼を保護して、痛み、充血、目のかすみなどの症状が起きないようにすることが非常に重要である。十分に注意してあらゆる安全策を講ずることが肝心である。

2.2.3.3 イオン交換膜（ナフィオン膜）

ナフィオンは、吸湿性のイオン交換膜である。試料空気は、水蒸気がナフィオン管を通過する際に管壁に吸収されることで除湿される。水分はナフィオン管を透過して蒸発する。除湿は水分含有量の勾配によって行われ、試料ガスの水蒸気量がナフィオン管中の水分量と平衡状態になると除湿は行われなくなる。ナフィオン膜による方法が乾燥剤による方法よりも優れているのは、二酸化炭素を吸収するような材質に一切触れることなく試料空気が除湿されるということである。

ある特定の装置に対してどのような除湿器が適当であるかは、除湿器に関する説明資料を参照して判断することになる。図7にナフィオン膜の一例として Perma Pure PD 型の除湿器を示す。この除湿器の中には複数本の細いナフィオン管が通っており、その周りに試料空気とは逆向きのガスが流れされ除去された水蒸気を運び去るようになっている。

ほとんどの分析計ではナフィオン除湿器とは別に化学乾燥剤でさらに除湿する必要があるが、試料空気をナフィオン除湿器で除去される水蒸気を運び去るガスとしても使えるのであれば、非常に経済的かつ効果的な方法と言える。水蒸気を運び去るガスが外部から供給され十分に乾燥していれば、ナフィオン除湿器で露点温度が -45°C （室内気温が 25°C の場合）にまで除湿される。試料ガスは最終的に、露点温度が -45°C か、水蒸気を運び去るガスの露点温度か、どちらか高いほうまで除湿される。

水蒸気を運び去るガスが外部から供給することができない場合は、試料ガスと同じく試料ガスからの余分な水分を運び去ることに使われる。図8に示した方法で露点温度を $-25\sim 35^{\circ}\text{C}$ まですることが可能であり、その場合水蒸気が二酸化炭素測定濃度にもたらす影響は $0.1\sim 0.3\text{ppmv}$ となる。しかし、分析計の前に化学乾燥剤を置けば、露点温度が -70°C まで簡単に除湿できるようになる。

2.2.3.4 水蒸気圧定圧法

この方法の原理は、試料ガスと校正ガスの両方の水蒸気圧を時間的に常にある一定の値に保つことである。この一定に保つ値は、注意深く一定に保たれた $2\sim 4^{\circ}\text{C}$ の範囲内のある温度での飽和水蒸気圧に相当する値である。試料ガスと校正ガスはすべて、この温度の水槽を通過し飽和状態にまで加湿した後に、同じ温度に設定された2本の除湿管を通過する。必要な機器はすべて、正確に作動するサーモスタットを備えた低温庫中に置かれる。ガス分析計の温度は 40°C 以上高いので、凝結は起こらない。この方法の副次的効果として、試料空気中の微粒物質も十分に除去される。

2.2.4 ガス流量の調整

ガス流量の調整は、連続試料測定装置において基本中の基本である。流量の調節での基本課題は、試料ガスと比較ガスの流量を一定に保つ（必ずしもこれら2つの値を等しくする必要はない）ことである。試料ガスと比較ガスの両方またはいずれか一方の流量が変動すると、分析計の濃度測定値に誤差が生じる。二酸化炭素の測定に広く使われている流量調整器として、ロータメーターとマスフローコントローラーの2つがある。ロータメーターは温度と圧力から影響を受けやすいことから、マスフローコントローラーを推奨する。ガスクロマトグラフによっては新しく開発された圧力調整装置が使われているが、非分散型分析計でも使用できる可能性がある。

2.2.4.1 ロータメーター

ロータメーターは、過度の流量を補正するという原則で働いており、底部から頭部に向けて次第に口径が大きくなる管の内部の浮き玉で構成されている。管の中の浮き玉の位置は、管壁と浮き玉との間の環状のすきまを流れる気流の圧力と浮き球の質量との平衡状態で決まる。流量が増えれば浮き玉の位置が高くなり環状のすきまが広くなることから、どのような流量であってもそれに応じた平衡状態が存在する。浮き玉の位置の高さは流量を差し示すことになる。

ロータメーターは、広い範囲のガス流量に対して使うことができる。各ロータメーターの精度はその構造がどの程度精密であるかで決まる。ある特定の分析装置に専用に製作され、一つ一つ較正が行われているロータメーターであれば設定流量の数パーセントの誤差で調整することができる。しかし、大量生産されたロータメーターは多くの場合精度が低く、使用前に何か別の基準を使って様々な流量について較正しておく必要がある。

流量計で信頼できる測定値を得るためには、流量計を正しく較正しなくてはならない。ロータメーターは多くの場合、製造者により一次標準あるいは精度の高い二次標準を用いて通常の室温及び気圧の下で較正がなされている。ロータメーターをこのような環境で使用しない場合にはロータメーターに対してなされた較正は意味を持たない。そのような場合には、既知の基準あるいはあらかじめ広範囲の温度及び圧力で求められている較正值を用いて測定装置が使用される状態でロータメーターを別途較正する必要がある。このような較正作業を行わないと測定精度が著しく低下する。

ロータメーターは、浮き玉や管壁の汚れによっても測定精度が大きく落ちる。ロータメーターを正しく使うためには環状の部位を清浄に保つ必要がある。微粒物質や水蒸気が浮き玉や管壁に付着すると、測定精度を著しく損ねる。汚れがつかないように細心の注意を払わなくてはならない。

ロータメーターは精度の高い機器とは考えられておらず、その測定精度でも支障がない場合に使用すべきである。ロータメーターによって視覚的に流れの状態を確認することができるが、通例電氣的な出力信号に変換して動作状況を確認する機能は有していない。

2.2.4.2 マスフローコントローラー

流れるガスの体積で流量を決めるロータメーターと異なり、マスフローコントローラーは流れるガスの質量を測定して制御する。流量計は多くの場合、流れるガスの熱輸送を測定しており、出力はガスの質量だけでなく熱容量によって決まる。

熱式マスフローコントローラーは、流量を測定して制御する上で最も正確な方法である。熱式マスフローコントローラーでは、部品を熱して流れるガスの熱伝導効果を測定する。出力は電気信号で、通常流量に比例する。制御は出力信号からフィードバックされる形で行われ、通例定常状態ではここでの制御の精度と測定の精度は同じ程度になる（すなわち、制御バルブの誤差は、フィードバック制御により補正され除去される）（LeMay, 1977）。

マスフローコントローラーはそれぞれのガスごとに製造者で較正が行われる。センサーと電気回路は、それぞれ割り当てられたガスについてガス流量を測定し、流量を設定値（利用者が定める値）に達するまで変化させる。マスフローコントローラーは標準流量値の範囲について一般的に広く製造されている。標準流量値は、1分あたりの標準リットル（slm）または1分あたりの標準立方センチメートル（sccm）で表示される。測定範囲を変えたり、マスフローコントローラーを修理した場合には、較正を行わなくてはならない。較正は、製造者で行っても利用者で行ってもよい。例えば Tylan のような製造業者は、携帯型二次標準マスフロー較正器を製造しており、利用者はこれを使って観測所で較正を行うことができる。

マスフローコントローラーの性能は、製造者がどのように設計するかで異なる。精度は一般に測定値の1～2%程度である。その他重要な性能として反応時間と反復性がある。反応時間とは、制御に応じて出力が設定値から誤差が1～2%の範囲に入り、その範囲を維持するまでに必要な時間である。反復性は、標準偏差を指し示す値であり、一般に測定値の0.2%程度である。

その他考慮すべき事項として、使用やメンテナンスのしやすさ、価格、ガス漏れの可能性、気圧・気温・高度の変化からの影響の受けやすさがある。通例、気温が5℃程度変化すると0.2%程度の影響を受けるが、気圧が50hPa程度変化しても影響はごく小さい。

2.3 標準ガス

標準ガスは、測定を行う上で欠かすことができないものである。二酸化炭素については長期的には不安定であると考えられており、世界中の観測計画で利用できるような標準ガスを定めるよう特別に注意が払われてきた。非分散型の検知計は非線形的な性質を持っていることから、線形的な測定装置よりも多くの標準ガスが必要である。WMO二酸化炭素専門家会合は1972年に標準ガスを階層的に定めた（WMO, 1972）が、各標準ガスの名前、要件、定義を以下に説明する。

2.3.1 WMO中央二酸化炭素検定所

1975年に米国のスクリプス海洋研究所が正式に中央二酸化炭素検定所に指定された。中央二酸化炭素検定所の目的は、WMOの計画の下で行われるすべての大気中二酸化炭素観測がある一定の観測標準を基準にして行うようにすることである。1976年にスウェーデンで開催されたWMO大気汚染測定技術会議において二酸化炭素の採取と測定に関する作業部会が、分析計の特性に応じた補正を行わなくすることで精度を上げるため、二酸化炭素の標準ガスは窒素をベースとした混合ガスから空気をベースにしたものにするよう勧告した。

この勧告をもとにスクリプス海洋研究所は、空気ベースの二酸化炭素標準ガスを製造し、WMO一次標準ガスと定めた。現在その絶対的な濃度は定積マノメーターを使って繰り返し測定して決めている（WMO, 1986）。

各測器のWMO一次標準ガスに対する参照関係をたどり、世界の二酸化炭素観測の相互比較性を確保するため、図9に示すように利用目的に応じて較正標準ガスを階層的に定めた。較正の階層が一つ下がるたびに、測定装置を較正する際に誤差が付加されていくことになり、階層のある段階における誤差は、それまでの各段階での誤差の総和となる。したがって、標準ガスの階層数は、標準ガスの使用期間を長くすることと階層間で較正を重ねることによる誤差を少なくすることとのバランスをとって決めることとなる。

2.3.2 WMO一次標準ガス

WMO一次標準ガスとは、WMO中央二酸化炭素検定所に指定された施設が維持している混合ガスのことである。この標準ガスは、すべての参加国が観測データを報告する際に基準

としなくてはならない国際スケールを定めるのに使用される。

この混合ガスの組成は、温度、体積及び質量など基本的な測定値を基にして決定される。中央二酸化炭素検定所は、一次標準ガスの時間の経過に伴うドリフトを測定するため、高精度マノメーターなどの装置を備えていなくてはならない。WMOの観測計画においては、一次標準ガスに指定された標準ガスは一組しか存在しない。WMO一次標準ガスは、各国の国内標準ガスに正確な二酸化炭素濃度を値付けするときに使用する。ただし通常は、この値付けを一次標準ガスを直接使っていくわけではない。

2.3.3 国内標準ガス

中央二酸化炭素検定所の一次標準ガスによって値付けされた標準ガス一組（国内標準ガス）を維持する責任を持つ検定施設または観測所を各国で1カ所ずつ指定する必要がある。国内標準ガスは、最高の品質である必要があるが、各国の状況に応じて、それぞれの国が作ったものでも、既存の観測計画の一つが作ったものでも、WMO中央二酸化炭素検定所が作ったものでもかまわない。いずれにしても、国内標準ガスはWMO中央二酸化炭素検定所に送り、較正するとともに安定性の初期検査を行わなくてはならない。国内標準ガスは、最低6本、できれば9～11本のガスボンベで、今後30～40年間の濃度変化を十分カバーする濃度のものをそれぞれ2組用意する必要がある。そのうち1組の標準ガスを2年ごとにWMO中央二酸化炭素検定所に送って較正する。国内標準ガスは、国内の較正スケールを維持する目的で節約しながら使う必要がある。

2.3.4 観測計画標準ガス

二酸化炭素観測計画を適正に較正された状態で実施するため、多くの種類の標準ガスが使われ、そして必要とされている。各国の観測計画において較正は、検定所標準ガス、移転用標準ガス及び観測用標準ガスの3段階の標準ガスによって行う。1カ所ではしか観測を行わないような計画では、国内標準ガスと観測所標準ガスは同一のものであってもよい。検定所標準ガス、移転用標準ガス及び観測用標準ガスについて以下に説明する。

2.3.4.1 検定所標準ガス

検定所標準ガスの作り方として様々な方法が考えられる。通常は、重量法で慎重に作られるが、周辺の清浄な空気を採取してガスボンベに圧縮して詰めたものでもよい。いずれの場合でも、標準ガスが長期的に濃度経時変化を起こさないようにガスボンベ自身の製作に細心の注意を払わなくてはならない。検定所標準ガスは国内標準ガスで較正する。

2.3.4.2 移転用標準ガス

各観測計画において、移転用標準ガスとして使用する較正標準ガスをもう一組維持する必要がある。この標準ガスは、通常それぞれの国で作るものであるが、各観測所で観測を行うにあたっての標準ガス（観測所標準ガス）やフラスコ観測計画で使う標準ガス（フラスコ標準ガス）を較正するのに使う。移転用標準ガスは定期的に検定所標準ガスで較正しなくてはならない。

2.3.4.3 観測用標準ガス

移転用標準ガスが急速に消耗しないようにするため、観測用標準ガスを使って定められたガス切り替え手順に従って二酸化炭素分析計を較正する。非線形的な非分散型分析装置は大部分、分析計の動作状況をチェックするのに測定濃度を挟む濃度の最低2本の観測用標準ガスが必要である。観測用標準ガスは、ガス切り替え手順にもよるが、使用可能期間は3～4ヶ月である。監視用標準ガスあるいは照準ガスと呼ばれる別の観測用標準ガスを5～7時間ごとに流して測定装置の動作状況を確認する。観測用標準ガスは定期的に移転用標準ガスで較正する必要がある。

2.3.5 標準ガスの濃度経時変化（ドリフト）

アルミニウム製ガスボンベに入った二酸化炭素と空気の混合ガスは通常、時間が経つにつれて、わずかではあるが重要な意味合いを持つ濃度経時変化（ドリフト）を起こす。したがって、可能である場合には使用前に2年程度時間をかけて安定化させ、二酸化炭素が内壁に吸収されて使用中に濃度が変化していくのを防ぐことが必要である。標準ガスを、定められ

た較正階層の一つ上の標準ガスで定期的に較正しなくてはならないのは、この濃度経時変化（ドリフト）があるためである。このような較正は、各国の観測計画での最高のレベルまで順次行われ、国内標準ガスは、WMO中央二酸化炭素検定所の一次標準ガスで定期的に較正しなくてはならない。

ガスボンベの濃度は、それが較正階層のどの階層にあってもすべて、時間に対する関数で表現される。新たに較正がなされた場合には、時間関数で表現された濃度は再計算され、この計算し直された標準ガスで行われた較正は修正される。そしてそれぞれのガスボンベについてのドリフト計算式が決められる。この手続きは決して複雑なものではないが、とても注意深く行わなくてはならない面倒なものである。

測定装置で求めた濃度値は、観測用標準ガスの較正によって決まるものであり、その標準ガスの値はさらに上位の標準ガスによるものである。ドリフト補正は、標準ガスに対してのみ行うのではなく、測定濃度値に対しても行わなくてはならない。

2.3.6 標準ガスデータベース

標準ガスの数や種類についての情報は、1カ所の観測所だけで観測を行っている場合であってもかなり多量のものとなる場合がある。測定値を修正する作業を漏れのないようにすべて行うためには、作業手順を構成しつつ行わなくてはならない。この作業を行うにあたっては、較正ガスの階層の複雑さや関係している観測所の数によって様々な方法がある。適正に実施されている観測計画ではそれぞれ独自の手順を定めている。このような観測計画に関する情報をいくつか付録3に紹介する。

2.3.7 較正スケール

1950年代以来、スクリプス海洋研究所の分析計の較正スケールに経時変化が生じてきたことから、それぞれ異なる二酸化炭素濃度スケールが多数出てきた。既存の一次ガスに検圧法で較正を行うたび、あるいは既存の一次ガスを基にして新しい一次ガスに濃度を値付けするたびに、観測スケールが改訂される。最も新しいスケールは、1994年にスクリプス海洋研究所が定めたもので、これを基にしてWMOの1994年二酸化炭素モル比スケールが定められている。1980年以前のWMO較正スケールに関する情報は、Manning（1981）に記述がある。

2.4 キャリアガス効果

非分散型分析計では、既知濃度の標準ガスをおよそ1時間間隔で試料セルに流すことで較正が行われる。較正では、除湿された試料空気とは組成が異なる混合ガス（例えば二酸化炭素と窒素の混合ガス）が使われる。乾燥空気は、表Aに示すように、窒素のほかは、酸素、アルゴン及びその他微量ガスで構成されている。1970年代に実験によって、二酸化炭素と空気の混合ガスと、二酸化炭素と窒素の混合ガスを使って、分析計の種類が異なった場合に出力がどのように違うかが示された。その結果、二酸化炭素と窒素の混合ガスを使って非分散型分析計を較正すると大気中二酸化炭素の測定値に誤差が生じる（Bischof, 1975; Pearman and Garratt, 1975; Keeling et al., 1976; Pearman, 1977）との認識が生まれた。それ以来この測定値の誤差が経験的に求められ、その値が二酸化炭素と空気の混合ガスの濃度の測定値を修正する際にいわゆる「キャリアガス効果」として用いられている（Griffith, 1982）。非分散型分析計の出力信号に対してキャリアガスが及ぼす影響に関する物理的な説明は、1981年にWMOが出版したWMO/UNEP/ICSU大気中二酸化炭素の測定装置、標準化及び測定技術に関する会議の報告書に述べられている。

「キャリアガス効果」の大きさは、使われている非分散型分析計によって大きく異なる。非分散型分析計がGAW計画での観測に用いられる場合、キャリアガス効果の大きさはおよそ5ppmvになることがある（WMO, 1981）。このような大きな修正を避けるため、WMOは、地球環境観測には二酸化炭素と空気の混合ガスによる標準ガスを用いるよう推奨している。

2.5 測定装置の動作状況の監視

測定装置の動作状況を監視することは、連続測定装置においては欠かすことができない。試料の分析と同時に動作している測定装置の動作状況を把握することによって、観測担当者が迅速に問題箇所を修理することができ、測定装置が正常に動作し続けるようにすることができる。測定装置を定期的な較正することに加え、分析計の出力信号だけでなく測定装置の各箇所での流量、温度及び圧力を監視することは重要なことである。二酸化炭素分析計に広く用いられている監視用機器は、チャートレコーダーとデータロガーである。

2.5.1 チャートレコーダー

チャートレコーダーは、非常に簡単な構造であるが有用な監視機器であり、通例非分散型分析計の測定値を記録するための補助的な装置として用いられている。分析計の出力、流量及び装置内温度について複数のペンあるいはドットで記録が行われるため、観測者が迅速に状況を視覚的に把握することができる。しかし、チャートレコーダーは、最近のデータロガーで使われているようなアナログ・デジタル変換器ほど正確ではなく、データを記録する主装置として用いるのは適当でない。測定値の正確さや精度は、製造者によって異なるが、通例測定値の1%以内である。

2.5.2 データロガー

データロガーは、簡単な測定記録装置からオンライン計算制御機能を備えた精巧なコンピュータ制御装置まで幅広く用いられている。データロガーは、観測計画に応じて幅広い選択肢があるが、以下のような基本的な要件を満たすものを選ぶ必要がある。

- a. アナログ・デジタル変換器が、デジタル電圧計に16ビットの分解度を持つかまたは少なくとも5桁の表示が可能なこと。
- b. ある時間間隔（例えば1分）にわたる平均データを計算する能力があること。
- c. 単なる低電圧の出力信号でない抵抗素子、熱電対、サーミスタ等の機器を扱うことができること。
- d. スイッチの切り替えをデジタル信号で行うことができること。

プログラム可能なデータロガーでは、プログラムを組むことで、測定、データ処理、データ保存及び論理的制御を行うことができる。このようなプログラムは一般にロガーごとにそれぞれ異なるもので、製造者が定める方法で設定を行う。米国海洋気象庁（NOAA）、オーストラリア連邦科学産業調査庁（CSIRO）などの機関では、パソコンやワークステーションで制御する測定装置向けの一般的なプログラムを開発している。

3. 較正

3.1 概論

測定手順を定めておくことは、欠測のない高品質な観測データを取得する上で極めて重要である。WMOは、新たに始める観測計画及び可能であればすでに実施されている観測計画において、観測所での標準ガスの取り扱い、分析計の較正及び測定装置のチェックを、以下の要領で実施するよう推奨している。

3.1.1 観測所標準ガス

観測所標準ガスを使用して、観測用標準ガスを較正するとともに、観測用標準ガスを使い終えるまでの経時的安定性を監視する。観測所標準ガスは使い終えるまでに8～10回較正を行う必要がある。観測所標準ガスは、できるだけ長期間同一のものを使用する必要がある。

WMOはアルミニウム製のガスボンベを使うよう推奨しているが、長期間標準ガスに使用するのに適当なガスボンベには30リットルと50リットルの二つの大きさがある。ガスボンベには、通例150気圧でガスが充填される。この圧力は、同じ大きさの鋼製ボンベに普通詰められる圧力のおよそ75%である。しかし、ガスボンベが観測所に届くまでに何度か較正されるうちに圧力はだいたい125～135気圧程度になっている。

3.1.2 観測所標準ガスの使用期間

較正ガスの使用量は、測定装置の特性や設定でほとんど決まる。ガスを入れ替えて安定するまでに4分、測定時間を1分とすると、12回の測定を繰り返して較正を1回行うのに、ガスボンベの標準ガスが18リットル（流量毎分300cm³）から28リットル（同500cm³）必要となる。これは、30リットルのガスボンベでは0.5～1.0気圧分に相当する。較正を1回行うのに使用するガスの量を1気圧分とし、さらにガス圧が下がった時の濃度ドリフトを避けるために33気圧分のガスを残すとすれば、30リットル容器に150気圧で充填されたガスは、較正約127回分すなわち約2.4年間使用できることになる。安定した濃度値を得るのに最初に何回か較正を行わなくてはならないこと、通常の較正作業に伴う様々なトラブルにより繰り返して測定を行う場合があること、及び初期にはボンベ内圧力が不安定なことを考慮すると、標準ガスの使用期間は実用上、30リットル容器で約2年、50リットル容器では約3年

となる。実際の使用期間はこれより短い、これはガスボンベのバルブや圧力調整器のガス漏れ、較正時の測定装置の不調による測定の繰り返しなどによる。

3.1.3 観測所標準ガスの較正

観測所標準ガスは、必ず 1 組全部を一緒に較正する必要がある。何らかの理由で標準ガスのうち一本が使用不能となった場合、代わりのものは充填時期やガス残量が残りの標準ガスと同程度である必要があり、それを観測所で使用する前に 1 組全部を移転用標準ガスで較正する必要がある。観測所標準ガスは、定期的（アラートでは 6 ヶ月ごと）に移転用標準ガスで較正する必要がある。

3.1.4 分析計の較正

分析計は、測定濃度を挟む近傍濃度の標準ガス 2 本を使って毎時間較正を行う必要がある。これら 2 本の標準ガスの濃度は、それぞれの分析計の非線形性の程度に応じて 10～20ppmv 離れたものにする。5～7 時間に一度、監視ガスあるいは指標ガスと呼ばれる第 3 のガスを 2 種類の標準ガスの直後に流す。指標ガスの本来の濃度と、2 種類の標準ガスから較正で求めた濃度とを比較することにより、測定装置の全般的な動作状況を確認することができる。観測用標準ガスと指標ガスは、8～15 日ごとに、図 10 に示すピラミッド型の方法あるいは図 11 に示すカスケード型の方法で最低 5 本の観測所標準ガスを用いて較正する必要がある。

3.2 較正前の作業手順

3.2.1 ガス取り入れ配管への圧力調整器の取り付け

ガス取り入れ配管にそれぞれ圧力調整器を取り付ける。圧力調整器はそれぞれの配管に取り付けるのかを明示しておくことが望ましい。圧力調整器は、それぞれに固有の誤差を最小限にするため、いったんガス取り入れ配管に取り付けたら常にその配管のみに使用する必要がある。可能であれば、標準ガスのボンベにはそれぞれに専用の圧力調整器を取り付けるのがよい。

3.2.2 圧力調整器のねじ山の調整

圧力調整器とガスボンベをガス取り入れ配管を確実に密閉して取り付けるため、テフロンテープをねじ山に巻く。新しいテープを巻く前には前に使ったテープの残りを除去しなくてはならない。新しいテープを巻くときには、ねじ山を完全にきれいにした後、最初のねじ山（圧力調整器から遠い側）からねじを切ってある方向に巻いていく。テフロンテープの端は、最初のねじ山から決してはみ出してはいけない。圧力調整器をガス取り入れ配管に取り付ける際に、はみ出たテープがガス配管をふさいだり汚すことがあるためである。テープの末端はピンと引っ張ってねじに巻き付け、テープがねじの表面に沿ってきちんと止められている状態にする。テープを二重に巻くことで密封がより完全になるが、そうするかどうかは各観測所で判断する。

3.2.3 ガスボンベへの圧力調整器の取り付け

圧力調整器をガスボンベに取り付ける前に、圧力調整器のバルブを閉める。取り付けの際には、きつく閉めすぎてねじ山をつぶさないように気をつける。ガスボンベの主バルブを一気に開け圧力調整器に圧力をかける。圧力調整器のバルブを 50%程度開け、圧力調整器にたまっていた空気を外に出す。その後ガスボンベの主バルブを閉め、ガスボンベからのガス流を止める。ガス取り入れ配管を取り付ける際にもきつく閉めすぎてねじ山をつぶさないように気をつける。

3.2.4 圧力調整器のガス漏れ検査

測定装置のガス漏れは多くの場合、圧力調整器とガスボンベあるいはガス取り入れ配管の取り付け部で発生する。圧力調整器自体も、ガス漏れがあるかどうか加圧テストしなくてはならない。

まず、圧力調整器の一次部と二次部とを遮断する。多くの場合、圧力調整器の調整バルブを時計方向に一杯閉めることで遮断できる。ガスボンベのバルブを完全に開き、一次部にガスを満たし、そしてバルブを閉じる。圧力調整器のバルブを反時計方向にゆっくりと回し、二次部とガス取り入れ配管の圧力を約 1.3 気圧にする。圧力調整器の一次部と二次部の圧力

の変化は圧力計で読みとる。

再び圧力調整器の一次部と二次部とを遮断する。すべての接続部にガス漏れ探知用溶液を塗布する。ガス漏れがあると溶液中に気泡が発生する。接続部をさらに締め付けるかどうか判断して決める。締め付けを強くしてもガス漏れが収まらない場合には、3.2.2 節で記述した方法で再びねじ山にテープを巻き付ける。

ガス漏れが全くしなくなったら、装置全体をそのままの状態（圧力調整器の一次部と二次部とを遮断し、ガスボンベのバルブを閉めた状態）で 30 分以上放置する。このことによって圧力調整器の二次部とガスボンベのバルブにガス漏れがあるかどうか確認する。ガス漏れを見過ごすと、配管内の圧力が室内気圧より小さくなった場合に、測定装置外の空気が装置内に逆流することになりかねない。較正を開始する前にガス漏れをすべてなくしておかなくてはならない。

配管部の部品を新しくしたり交換したりした場合及び定期的に分析装置のガス漏れを点検することが望ましい。

3.2.5 ガス流量の調整

比較ガスと試料ガスの流量は両方とも、既に述べたように流量計を使って調整することができる。流量は、外から目で見えて確認するとともに、アナログ信号をデータ装置により監視することが望ましい。比較ガスは、ガスを節約するためできるだけ少ない流量（毎分 10～30cm³）に、試料ガスは、ガスを切り替える際にガスが十分に入れ替わる程度の流量にそれぞれ設定する。試料ガスの流量は、使用している分析計に適合するうちで最低の流量に設定し、較正ガスを節約する。

流量の設定方法は、それぞれの流量計ごとに異なっており、流量計の取扱説明書に記載されている。

3.2.6 ガスボンベの圧力の調整

標準ガスの供給圧力はすべて、較正を行っている間は一定の値に保っていないてはならない。この供給圧力の値は、圧力調整器が適正に作動するのに必要な圧力になる（通常は 0.3～1.0 気圧）。標準ガスによって圧力が同じでない場合には、低圧のガスから高圧のガスに切り替わる際に圧力パルスが発生することになる。このパルスが発生すると、分析計の測定範囲を超えてしまい、値が戻るのに時間がかかって測定不能になってしまうことがある。ガスボンベの圧力は、各ボンベごとに以下の手順により設定する。ボンベ圧は、ガス取り入れ配管に記された番号の順に設定する。測定装置全体の圧力のバランスをとるため、フローメーターや分析計出力の指示を目で確認することが必要である。ペンが 2 本付いているチャートレコーダーはこのことに有用である。

3.2.6.1 第一段階

ガスボンベを倒したりねじ山をつぶさないように気をつけながら、ガスボンベのバルブを完全に開く。バルブが完全に開ききっていないと自然にしまってしまうことがあるので、バルブが完全に開いていることを確認する。バルブのノブが簡単に回せるときは、バルブはほとんど完全に開いていると言える。

3.2.6.2 第二段階

バルブ位置スイッチを用いてガス切り替えバルブをガスボンベの配管番号に手動で設定し、ガス供給圧を設定する。圧力調整器の一次部と二次部とはまだ遮断されていることから、供給圧力計は低い圧力を示している。圧力調整器の調整バルブを反時計方向にゆっくり回し（二次部にガスを入れる）、圧力計の指示を約 1 気圧に合わせる。

数秒たってガスが試料セルに達すると、チャートレコーダーが試料ガスの濃度に応じた出力電圧を記録するようになる。チャートレコーダーの記録は最初、試料セルに残っていたガスの濃度によって違うが、急に上昇するか下降するかする。しばらくしてガスが試料セルに一樣に満たされるとチャートレコーダーは一定の電圧を指し示すようになる。ガスを試料セルにおよそ 10 分程度流したままにして平衡状態に確実に達してから、次のガスを流すようにする。

3.2.7 標準ガス較正記録紙

標準ガス較正記録紙は記録が終わると、ある較正作業に関するすべての情報が記録されて

いることになる。表 4 は、カナダ大気環境局で使われている較正記録紙の一例である。すべての観測計画で同様の情報を較正記録紙に記録されることが望ましい。較正記録は、磁気媒体等に記録することも可能である。

標準ガス較正記録紙は、較正を始める前に記載を終え、ガスボンベの初期圧力の記録ができるようにしておくことが必要である。ガスボンベの製造番号は、正確につながれた配管番号と一緒に記録することが適当である。

標準ガス較正記録紙は非常に重要なものであり、チャートレコーダーの記録や較正データの写しなど他の較正関連資料と一緒にして大きな封筒に入れておく必要がある。後で参照するときのため、較正番号、較正日時及び較正の種類を封筒の右端に記録しておく。

3.2.8 データバックアップ装置

アナログ形式のチャートレコーダーは、測定装置を立ち上げる際や動作状況を監視する上で非常に有用であり、使用することを強く推奨する。チャートレコーダーは、主データ装置よりも精度が劣るが、バックアップ用のデータ装置として使用することができる。データ装置は、多くの場合一部のデータのみを処理して直接プリンタに出力することもできる。さらに、取得したデータを複数の記録媒体に保存するよう強く推奨する。

データ装置から他の計算機やデータ装置にデータを 短い時間間隔で定期的に転送し、主装置が故障した場合に多量のデータが失われるのを防ぐことができる。

3.2.9 データロガーの点検

較正を開始する前に、測定装置がすべて正常に作動していることを確認する。例えば、低温槽の温度に対応するチャンネルが適正な温度を示しているかどうか、標準ガスを切り替えたときに比較ガスと試料ガスの流量が正しいかどうか、分析計の出力が正しい範囲に収まっているかどうかなどである。

3.3 較正の作業手順

二酸化炭素濃度の測定では、既知濃度の標準ガスを 4 または 5 本使って分析計の出力曲線を決めておく必要がある。濃度が既知でないガスの濃度は、較正曲線から内挿して求める。

3.3.1 ガスの切り替え手順

比較ガスと濃度が既知でないガスは、前に図 11 に示したカスケード型に従い、非分散型分析計の中を連続して流される。カスケードの各段階はそれぞれ 4 分かかり、その 4 分のうちの最後の 30 秒でガス濃度の測定がなされる。1 回の較正につきこのカスケード型の手順を 10 回繰り返し、統計処理により測定値のランダム誤差を小さくする。

3.3.2 較正手順

以下の較正作業手順は、カナダ大気環境局のアラート観測所で行われているものであるが、較正手順の一例として紹介する。

3.3.2.1 濃度が既知でないガスの較正

アラート観測所で使用されている非分散型分析計は、Siemens 社の Ultramat III 型の分析計である。試料ガスの取り入れ口は、地上 10m の高さにある。Neuberger 社の UN022SV1 型の真空ポンプを用いて、観測所内にある 10cm のガラス製多岐管を通じて試料空気を取り込む。ポンプの下流には解放バルブがあり、管内の圧力を 1 気圧に調整している。試料ガスは -70°C に保たれた低温槽に入ったガラスビーズの詰まった大きなガラス製除湿器を通過し、測定が乾燥空気で行われるようにする。ガラス製除湿器からの試料ガス配管は 12 口の Valco 社製分岐バルブに接続されている。この分岐バルブには、試料ガス配管のほか、観測所標準ガス 4 本、観測用標準ガス 4 本、指標ガス 1 本及びゼロガス 1 本がつながっている。ガスは、分析計に入る前に小型のガラス製低温除湿器を通される。この 2 番目の除湿器では、1 番前の除湿器を通ってきた水蒸気と標準ガスに含まれている水蒸気を除去する。その後試料ガスは、分析計の上流に設置されているマスフローコントローラーを通過し、流量が毎分 300cm^3 になるように調整される。比較ガスは、試料ガスとは別の除湿器と流量調整器を通して流量が毎分 30cm^3 に保たれる。分析計の下流には特に何も妨げはないことから二酸化炭素濃度は室温に近い温度で測定される。

3.3.2.2 ドリフトの補正

較正は、分析計にすべてのガスを 12 回繰り返して流すことで行う。圧力調整器をガスの流れに適応させ、ガス配管内のガスを十分に入れ替えるのにある程度時間がかかることから、最初の 2 回分の測定値は使わない。測定するガスの濃度は、各較正サイクルごとに 5 本の標準ガスから求めた二次式を使って計算する。最後に、10 回分の測定値から平均と標準偏差を求める。

3.4 較正後の作業手順

測定装置が較正のみに使われている場合には、次の較正を行う前にガスボンベを入れ替える必要がある。圧力調整器はガス配管に取り付けたままにし、室内の空気がガス配管や分析計に入らないようにバルブを閉じる。測定装置をしばらく使わないような場合には、装置を乾燥させた状態で保つため、乾燥したガスを少量流し続ける。

測定装置で連続的に測定を行うような場合には、制御スイッチは大気試料を測定するように切り替える。誤ってガスを失うのを防ぐため、使っていないガスボンベのバルブは閉じておくのがよいが、遠隔操作によって測定を行っている観測所ではバルブを閉じることができない場合もある。

3.4.1 ガスボンベのバルブの閉鎖

較正が終わったら、ガスボンベのバルブを 1 番から 12 番まで完全に閉める。バルブをきつく閉めすぎて、ねじ山をつぶさないように注意する。ガスボンベのバルブが十分に閉まっているかどうかは、圧力調整器の調整バルブを反時計方向に回して一次部の気圧が減少していることを圧力計を見て確かめる。バルブが十分に閉まっている場合には、圧力調整器内に残っているガスの圧力によって二次部の圧力が増加し、一次部の圧力は減少する。

1 番目のガス取り入れ配管に取り付けられたゼロガスを、乾燥空気を詰めたガスボンベに取り替え、供給圧力を 1 気圧に設定する。較正をしていない間、乾燥空気を測定装置内の配管に流し続け、室内空気が入るのを防ぐ。

3.4.2 較正データの記録

較正を行っている間に得られたデータは、シリアルケーブルを通じてパソコンに転送しておく。データロガーとパソコンとの間の通信を行うため、通信プログラムが必要である。

3.5 観測所間の相互比較

WMO は、2~3 年ごとに各観測計画の間で標準ガスの相互比較を実施している。このような計画は、ラウンドロビンと呼ばれ、各参加者の測定結果を比較する。このような相互比較の目的は、較正スケールを広めることではなく、現在行われている国際的な較正の方法がどの程度正確なものを調べることである。さらに、各観測計画が標準ガス関連の手順においてそれまでに気づいていなかったような系統的な誤差を見つける手助けにもなる。ラウンドロビンによって、すべての観測計画で得られたデータが 0.1ppmv 以内の誤差で互いに直接比較できるようにするという国際的な目標に向かっての第一歩がしるされることになる。

国際比較は、最近では 1996 年から 1997 年にかけて実施された。世界のすべての地域から合計 24 の観測計画がこれに参加した。参加者は地理的に 3 つに分けられた。それぞれ濃度がおよそ 345ppmv、360ppmv 及び 375ppmv の比較用ガス 3 本ずつ合計 9 本が用意され、各濃度 1 本合計 3 本を 1 組にしてそれぞれの地域グループの中で巡回された。参加者には、各ボンベのおおよその濃度だけ知らされる。そして、各ボンベは濃度がわからないガスとして扱い、あたかもそれぞれの観測計画の観測用標準ガスのように濃度測定を行うよう各参加者に対して指示がなされた。参加者は、ガスの測定が終わったら 3 本のガスボンベを次の参加者に回す。参加者は測定結果を判定者に報告するが、判定者はすべての参加者から報告を受け取るまで測定結果を公表しない。ガスボンベは巡回する前後に同じ場所で濃度測定が行われ、巡回中にボンベの濃度が変化しているかどうかを調べる。

このラウンドロビン形式の国際比較の結果は、WMO の二酸化炭素専門家会議で技術的に検討され、国際比較の計画担当者への助言やラウンドロビンの今後の実施計画について意見がとりまとめられ、判定者から実施結果の報告を受ける。

3.6 測定装置の点検

測定装置と分析計の動作状況を常に制御がなされた状態に保つため、日常の点検と特別点検とを

定期的に行う必要がある。

3.6.1 日常の点検

日常の点検は、試料取り入れ口からデータの最終的な測定記録まで測定装置全体を通常点検することである。点検を行う頻度は、測定装置全体の状況や各部品の安定度や信頼度によって異なる。圧力計や流量計など重要な部品は頻繁に点検を行う必要があるが、記録計の記録紙の量などは一週間に一度行えば十分である。日常の点検の目的は二つあって、一つは、メンテナンスを適正に行い測定装置を調べることで検討的な誤差や不具合が起こらないようにすることで、同じく重要であるもう一つは、突発的な誤差を把握することである。それぞれの観測所でそれぞれ日常点検の手順を定め、測定が正常に行われていることを確かめなくてはならない (WMO No. 491, 1978)。

これまで記述した点検項目は、電気信号を通じて行ったり、遠隔操作で行ったりすることが可能である。

3.6.2 測定値の線形性の点検

最近の分析計の出力値はほとんど非線形的なものである。例えば後で 4.1 節に記述するように、分析計の出力は 2 本の観測用標準ガスの間の濃度範囲では線形的であると見なされる。線形性の点検は、分析計の通常の較正の一部として行われる (3.1.3 節～3.3 節参照)。4～5 本の標準ガスがカスケード型手順で繰り返し分析計を流されたときの測定値を基に、これらの標準ガスの濃度範囲で分析計の出力値に二次方程式を当てはめて測定を行っている。通例は、非線形性の程度 (二次方程式の曲線の程度) は小さく、1 週間程度の時間範囲では一定に保たれている。

3.7 測定に関する記録の作成

各観測所の運用状況は、十分に記録に残すとともに公開され、将来データを利用する際に参照できるようにしておく必要がある。観測所の建物、周辺の環境及び観測所全景を撮影したものは、航空機や衛星からのものを含め、定期的に収集し、記録しておかなくてはならない。それに加えて、測定、較正及びデータ処理の方法を修正履歴を含め詳細に記録しておかなくてはならない。測定器や標準ガスのシリアル番号、測定器のメンテナンスや部品交換の正確な日時、化学試薬のロット番号及び購入・使用日時、試料取り入れ口等配管の材質や形状の変更、常勤・非常勤の職員の雇用状況を記録しておくことは重要である。このような観測所の運用記録は、将来データ利用者が参照できるような形で保管しておかなくてはならない (WMO No. 491, 1978)。

4. データ処理

測定器及び較正標準ガスが設置され運用準備が整えられると、実際に測定が始まる。そこで新たな課題が発生する。観測所の担当者は、「測定器の出力電圧をどのようにして二酸化炭素濃度に変換するのか」、「この測定値は何を意味するのか」、「観測データの正確さと精度はどのくらいか」、「測定時の大気中二酸化炭素濃度はどのくらいだったのか」、「局地的な汚染 (例えば自動車の排気ガスが観測に影響を及ぼした場合) や測定器の不具合がいつ発生していたのかをどのようにして知るのか」といった疑問に直面する。世界の科学者の間には、新しい観測計画が活動を開始するにあたって支援を行う体制が十分に整っている。二酸化炭素の時間的変化を解析して変化傾向を求めたり、観測所間での測定値の違いを調べたりという内容の報告書が数多く発表されている。さらに、統計処理を行って観測データから「バックグラウンド」の値を選び出す技術も確立している。本章では、このような問題や、二酸化炭素データ処理に関する一般的な事項について記述する。

4.1 暫定測定値の算出

第 3 章で記述したとおり、毎時間 2 本の観測用標準ガスが分析器を通過する。この標準ガスの二酸化炭素濃度 (C_1 及び C_2) は、一年のうちのその時期の濃度を挟む濃度である必要がある。標準ガスの濃度に対応する分析計の出力電圧 (V_1 及び V_2) を決めておく。ある時刻 (A) の分析計出力電圧は、次の式 (1) によって二酸化炭素濃度 (CO_2) に変換できる。

$$(1) \quad CO_2 = (C_2 - C_1) / (V_2 - V_1) \cdot (A - V_1) + C_1$$

この式では、濃度が C_1 と C_2 の間では分析器の出力が線形的であると仮定している。これで求めた値の誤差はおよそ 0.1ppmv 以内である (3.1.1 説参照) が、詳しい精度は分析計を較正して決める。

4.2 二酸化炭素濃度の算定

式(1)で求めた二酸化炭素濃度測定値は、普通「暫定値」と呼ばれる。これは、観測用標準ガスに値付けされた濃度値を標準ガスの使用後にまた確かめなくてはならないからである。通例、観測用標準ガスは、3～4ヶ月の間使用される。観測用標準ガスは、標準ガスとして使用され完全に使いきる前に再び較正して使っている間に濃度が変化(ドリフト)したかどうかを確認しなくてはならない。ガス濃度が安定していた場合には、暫定値がそのまま使われる。標準ガスがドリフトを起こしていた場合には、時間とともに濃度がどのように変化したかを推定し、再び求めた較正值を使って暫定濃度を修正する。その後1～2年の間はいずれかの較正レベルの標準ガスの濃度値が変更されることがあり、その場合は濃度測定値をさらに修正することが必要である。

4.3 平均値の算出

データ装置で測定値をどれだけの期間平均処理するかは、品質管理がどの程度できるかによって決める。簡単な装置では、データを選定し品質管理を行うのに必要な平均処理期間は短くなる。測定装置に流すガスを切り換えた場合にガスが交換しきるまでに必要な時間は測定装置の構造や設定によって異なることから、一つのガスを流す時間は慎重に決定する必要がある。WMOの観測計画で最も広く使われている平均処理期間は1分であり、標準偏差はこれと同じ間隔で算定するのがよい。

4.4 観測値へのフラグ付加

それぞれの観測計画で、収集したデータの品質を表現する符号を決めておくのがよい。この符号(フラグ)は、低温槽中の除湿器の取替え、流量の手動調整、フィルターの交換などデータに影響を及ぼすようなもので、典型的なものについて定める。また、測定装置に障害が起きたあるいは起こりそうなことを示すフラグ(観測所フラグ)や、観測計画の担当者がデータの品質管理を行ったことを示すフラグ(品質管理フラグ)が必要である。観測所フラグについては、観測所で観測担当者がデータを取得してからできるだけ早く付加する。観測所フラグと品質管理フラグの一例を付録4に示す。このようなフラグを付加することにより、データ解析の際にデータを選別して除去することができ、後にデータ処理を行うのが容易になる。

4.5 品質管理・品質保証

品質管理と品質保証は、これまで様々に解釈されてきた。これら2つの用語は、品質管理は「高品質の生産物を提供するための一連の活動」、品質保証は「品質管理が適正になされていることを保証する一連の活動」として区別することができる。

品質管理と品質評価は、非分散型分析計による測定装置の系統的な誤差(バイアス)とランダムな誤差(精度)を確認するためには、品質管理と品質保証を行うことが必要である。それぞれの観測計画では、それぞれ使用している測定装置に応じた品質管理・品質評価の方法を決めておかなくてはならない。ただし、大気中二酸化炭素観測の品質管理・品質評価は、以下の基本的な要件を備えていることが必要である。

4.5.1 日常の点検

日常の点検では、測定装置の「閉ループ」較正、定期較正、重複較正及び予防メンテナンスなどを行う。

「閉ループ」較正では、測定が最も正確に行われる際の精度を確かめる。すなわち、標準ガスがある段階から次の段階に移転されるときに濃度のランダムな誤差を定量化することである。大気中二酸化炭素観測の精度は、試料ガスを非分散型分析計で何回か測定したときに各測定値間での一致の度合いである。精度は通例、測定で得られた値の平均値の周りのばらつきで表現され、測定値の標準偏差として報告される。

「閉ループ」較正は、以下の順番で順次標準ガスの濃度を移転して行う。

一次標準ガス→二次標準ガス→三次標準ガス→観測用標準ガス→一次標準ガス(出発点と同じ標準ガスを使う)

この較正の目的は、赤外分析計を通じて濃度を移転する際に発生する誤差の大きさを確かめることである。ここで得られた結果は、データ品質の一つの尺度となる。

観測値が比較可能で正確なものであるようにするためには、定期較正が必要である。定期較正の一例として、カナダ大気環境局二酸化炭素検定所で行われている方法を紹介する。

カナダ大気環境局では、非分散型分析計を用いて一次標準ガスの濃度値を準一次標準ガスに定期的に移転することによって、各レベルの標準ガスを維持している。原

則として、準一次標準ガスによって求められた較正值 5 組ごとに一次標準ガスを用いて準一次標準ガスを値付けする。同様に、準一次標準ガスから二次標準ガスに二酸化炭素濃度値が移転される。さらに、二次標準ガスによって求められた較正值 5 組ごとに準一次標準ガスを用いて二次標準ガスを値付けする。二次標準ガスを使って三次標準ガスが作られる。三次標準ガスによって求められた較正值 5 組ごとに二次標準ガスを用いて三次標準ガスを値付けする。三次標準ガスを使って観測用標準ガス、観測所標準ガス、ガスクロマトグラフとフラスコ観測の標準ガスが日常的に較正されるとともに、すべての国際較正もこれを使って行われる。三次標準ガスはまた、観測所に送られて観測所標準ガスを較正する移転用標準ガスに値付けするのにも使われる。移転用標準ガスは、観測所への往復の前後に較正される。

予防メンテナンスを実施することにより、測定装置の不具合が回避され、測定装置があまり故障により止まらなくなる。米国環境保護庁のマニュアルには、「予防メンテナンスを的確に実施するによる最も重要な効果は、測定装置の信頼性が高まり、データの欠測が少なくなること」とある。予防メンテナンスとは、機器の故障を防ぎ、機器が高品質データ取得に必要な信頼性をもって作動させるために行われる一連の活動である。

赤外線装置では、装置を使用するたびに点検を行う必要がある項目は、(1)測定装置の状態、(2)ガス配管とガスセルの汚染状況、及び(3)標準ガスに対する分析器の出力状況である。

4.5.2 観測計画間相互比較

観測計画間相互比較（較正）の目的は、測定値にバイアスがあるような観測計画を見つけ出し、異なった観測計画の間での再現性を確保することである。このような比較に参加する計画には、濃度が未知の比較用標準ガスが送られる。比較のとりまとめ機関は、比較用ガスを準備して送り出し、結果を取りまとめて評価する。

観測計画間相互比較は、WMO の GAW 計画を中心にして、国際的な大気二酸化炭素観測機関の間で計画・調整される。結果の評価は、各参加計画の出した結果同士を比較するか、比較用標準ガスの値に対して比較するかして行われる。誤差の原因として、観測者、測定装置及び運用の状況や較正の方法が考えられる。

4.5.3 データの選別

データの選別とは、ある基準に従ってデータを採用したり棄却したりすることである。基準に従い、飛び抜けた値や不適当な値を棄却するとともに疑いのある値にはフラグを付加し、データの有効性を確保する。データの選別は、人手であるいは計算機を用いて、様々な統計的手法を使ったり曲線に当てはめたりして行う。

基準に従ってデータを選別する様子を見るため、カナダ大気環境局が二酸化炭素の長期変化傾向、季節変動及び年々変動を調査するために使っている解析方法を以下にまとめる。

4.5.3.1 前方選定段階多回帰法（F S H R）

前方選定段階多回帰法は、Trivett et al. (1989)で述べられているとおり、二酸化炭素濃度を 1 ヶ月から 12 年までの周期を持つ正弦余弦関数曲線に当てはめ、季節変動を調べる方法である。長期的な変化は、二酸化炭素濃度を時間に対する三次式に当てはめて調べる。データの選別は 1 ヶ月から 12 年までの周期に対して順次行われるが、説明ができない変動を著しく少なくするような周期関数や三次関数だけが選別される。この方法だと、データに当てはまるような関数をあらかじめ選別ことはしないことから関数の形にまどわされることがない。

この方式では、データ選別を 2 段階で行う。一つ目の段階では、当てはめられた曲線から標準偏差の 3 倍以上離れたデータがはじかれ、確認した後にデータから除去する。ここで除去されたデータは、除去データであることを示すフラグが付加されて以後解析には用いられないが、保存されるデータの一部としては残される。除去されなかったデータは、第二段階の選別に使われ、再び曲線に当てはめられる。二度目に当てはめられた曲線から標準偏差の 2 倍以上離れたデータには、バックグラウンド値でないことを示すフラグが付加され、更に検討がなされる。さらに第二段階の当てはめ曲線から標準偏差の 3 倍以上離れたデータを除外して第一段階で除外されたデータと同じ扱いにすることもできるが、他の曲線当てはめ法に対しても言えるのと同じく、データの当てはめを重複させてデータの除外手続を必要以上に複雑にするのを避けるよう注意しなくてはならない。

4.5.3.2 年間中位値を使う方法

正規分布をしていないデータを表現するには、平均値と標準偏差よりは中位値と四分位幅を使う方が適当である。中位値は、極端な値から影響を受けにくく、最初の段階ではデータを適切に表現する。データが正規分布をしている場合には、平均値と中位値は等しくなる。北半球での二酸化炭素濃度は、高濃度になるにつれてゆがみが大きいことが多い (Wong et al., 1984)。

データの中で大きく外れた値を見つけ出す時に当てはめ曲線の違いによる影響を少なくするため、各年の二酸化炭素濃度について、年間の中位値とその値を記録した日時を求める。中位値を求める時には大きく外れた値は除外しない。その後、当てはめの際の誤差を最小限にするような次元の多次式で最小二乗法を使って長期変化傾向を求める。季節変動は、観測日時における長期変化傾向値（上で求めた多次回帰式で計算した値）を差し引いて求める。

ここで得られたデータを月ごとに分け、各月の中位値を決める。各月の中位値は、長期変化を取り除いた季節変動を示している。ここで、各月ごとに大きく外れた値を見つけ、確認してから除外する。この作業を、除外するデータが出なくなるまで繰り返す。そして、各月の中位値を四次以下の多次式に当てはめ、中位値の季節変動を求める。

バックグラウンド値を見つけ出すため、通常の統計値、標準偏差及び中位値解析に使った四分位幅をそれぞれ比較する。分布が対称的な場合には、中位値は平均値と等しくなる。下位四分位値と上位四分位値との間にはデータの 50% が存在する。正規分布では、標準偏差の 0.67 倍の範囲に 50% のデータが存在することから、四分位幅は標準偏差の 1.34 倍に相当する。中位値解析におけるデータ除外基準を四分位幅の 1.5 倍とすると、これは標準偏差の 2.698 倍に相当しており、正規分布ではこの範囲に全体の 99.3% のデータが含まれることになる。前項の方法で標準偏差の 2 倍以上を非バックグラウンドデータとしたことに相当する幅は、およそ四分位幅の 2 倍に相当する。この幅の中には、96.67% のデータが入っており、これは標準偏差の 2 倍の幅の中に入っている 95.96% に比べてわずかに大きいだけである。大きく外れた値がすべて見つかりデータから除外されてから、今述べた厳しい基準値を使って非バックグラウンドデータを見つけ出す。

4.5.4 データの信頼性に関する定期検査

大気汚染測定装置の信頼性とは、測定装置が定められた運用条件の下で一定の期間意図された機能を果たし、データを欠測なく取得する確率である。

点検の一例として、カナダ大気環境局のアラーと観測所で 1994 年 1 月～5 月に得られた較正データを示し、測定装置に関係するランダム及び系統的な誤差を確かめるための品質管理手続を紹介する。表 4 に、測定に使用された標準ガスとその濃度を示す。

4.5.4.1 段階的な信頼性解析の例

第 1 段階

以下に対して頻度解析（頻度は%で表す）を行う。

- 低濃度の観測用標準ガスの較正濃度値と測定濃度値との差
- 高濃度の観測用標準ガスの較正濃度値と測定濃度値との差
- 指標ガスの較正濃度値と測定濃度値との差

頻度解析は月ごとに行われた。また、5 ヶ月間を対象として総合的分析を行った。

上記 a. から c. の値を年時間軸に対してプロットした。

第 2 段階

プロットされた値から異常値がいくらか認められた。異常値は、誤差に原因を推定するのに使われる。較正の後に発生した異常値が上記第 1 段階での頻度解析に加えられる。較正後に発生する異常値を取り除くことによって影響を受けるのは、標準値から 1ppmv 以上離れた値だけであることから、第 1 段階を再び行うことは不要と思われる。

測定値の較正の直後に発生する異常値は、この後の解析には使わない。

各標準ガスと指標ガスについての濃度測定誤差の平均と標準偏差が各月ごとと 5 ヶ月間の間について求められる。

第3段階

低濃度標準ガスと高濃度標準ガスの測定値について直線回帰式を求めた。明らかに外れている値が取り除かれた後に再び直線回帰式を求めた。どちらの場合でも、y軸方向の標準誤差が少なくなることは、当てはまりがよくなることを意味している。

第4段階

回帰直線を使ってガスの濃度値を新たに求めた。ここで求められた濃度値を、ガスボンベの濃度値として用いた。低濃度標準ガスと高濃度標準ガスの測定値と回帰直線から求めた濃度値との差を新たに求めた。1月から5月までの各月について頻度解析を行う。5ヶ月間全体の総合解析を行った。a.からc.の総合解析値を年時間軸に対してプロットした。

5. 観測データの報告

二酸化炭素データ全体は、ある決められた機関が集中して収集・保管することによって利用ができるようになる。観測所で取得した二酸化炭素データは、日本の気象庁が東京に設置したWMO温室効果ガス世界資料センター（WDCGG）に送付される。同センターは、二酸化炭素の観測データすべてを最終的に保管する唯一のセンターである。

5.1 WMO温室効果ガス世界資料センター（WDCGG）

1990年に、WMOの要請に応じて気象庁が東京にWMO温室効果ガス世界資料センター（WDCGG）を設置した。WDCGGの役割は、オゾンを除く温室効果ガスその他大気ガスを収集し、品質管理し、保管し及び提供することである。

データの報告についてWDCGGは、WMOのGAW-ENVレポートNo.77（1990）を通じて以下のように求めている。

データを報告するにはコーディングシートかフロッピーディスクを使うよう推奨している。データの報告様式は、WMOのデータセンター、米国気候データセンター及び米国環境保護庁のものを拡張して定められている。コーディングシートには、時間値、日別値及び不定期値3種類がある。

データ報告に使う媒体は以下のものを推奨している。

(1) フロッピーディスク

a. 種類：

3.5 インチ 2DD 720KB（トラック当たり9セクター）

5.25 インチ 2D 360KB（トラック当たり9セクター）

5.25 インチ 2DD 720KB（トラック当たり9セクター）

b. オペレーティングシステム： PC-DOS

(2) コーディングシート

フロッピーディスクが使えない場合には、それぞれ時間値、日別値及び不定期値の報告に使う3種類のコーディングシートを使う。

WDCGGは、以下のことを要請している。

(1) データの提出

WDCGGでは、どのようなデータフォーマットでも受け付けるが、DOSフォーマットのコピーディスクにASCII形式でファイルを収録する等、デジタル形式でデータを提出するよう強く要請している。データフォーマットの説明を入れておかななくてはならない。

WDCGGはデータが改訂された場合にはいつでも受け付け、データベースの登録情報を修正する。

(2) データ選別方法に関する情報

WDCGGは「バックグラウンドデータ」を選別するのにどのような方法が最適かについて研究してきた。関連情報はいつでも歓迎する。

5.2 二酸化炭素情報解析センター（CDIAC）

二酸化炭素情報解析センター（CDIAC）は、総合的情報解析センターであり、米国エネルギー省の二酸化炭素研究計画から支援を受けて、二酸化炭素その他微量大気ガスに関する情報の収集、品質保証、解析、保管及び提供を行うことが主な任務である。CDIACでは、国内的及び国際的な研究、政策決定及び教育においてデータや情報が必要な場合にデータ等一式を提供し、大気中二酸化炭素濃度の増加及び気候変動に関連する複雑な環境問題について評価するのを支援する（WMO GAW-ENV Report No. 77, 1990）。

5.3 各観測計画での観測データの保管

それぞれの観測計画では、観測データの原本すべてと観測運用記録を保管する必要がある。

- 付録1 ドリフト修正プログラムの概要
- 付録2 非分散型赤外線分析計（NDIR）の主な製造者
- 付録3 主な二酸化炭素連続観測所
- 付録4 品質管理・品質保証に関するフラグ